

Title	Novel -Conjugation Circuits and Coordination Structures of Metalated Expanded Porphyrins(Abstract_要旨)
Author(s)	Yoneda, Tomoki
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	2015-03-23
URL	http://dx.doi.org/10.14989/doctor.k18823
Right	学位規則第9条第2項により要約公開
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	none

(続紙 1)

京都大学	博 士 (理 学)	氏名	米田 友貴
論文題目	Novel π -Conjugation Circuits and Coordination Structures of Metalated Expanded Porphyrins (環拡張ポルフィリンの金属錯化による新規 π 共役系および金属配位形式の創製)		
(論文内容の要旨)			
<p>環拡張ポルフィリンは 5 つ以上のピロールユニットから構成されるポルフィリン類縁体であり、環構造の拡張に伴う興味深い物性によりポルフィリンとは異なる独自の化学の発展が期待されている。環拡張ポルフィリン金属錯体はこれらの化学の中心的役割を果たしており、金属の配位の要請による特殊な反応性の発現や、金属イオンによる π 系の固定による反芳香族性の発現、さらに近年ではメビウスの帯のようにねじれた構造において $4n\pi$ 系で芳香族性を示すメビウス芳香族性の発現などの多くの報告がなされている。申請者は、これらに加えて環拡張ポルフィリンの共役系に金属イオンが及ぼす影響、および金属配位形式の変化に着目して、以下の研究を行った。</p> <p>まず、[26]ヘキサフィリンパラジウム単核錯体に対してさらなるパラジウム錯化を行うことで平面型[26]ヘキサフィリンパラジウム二核錯体を得た。この二核錯体は、26π 共役系を有していながら、2 価のパラジウムイオンの影響によってその外向きの窒素原子がアミン型となる特殊な共役系を有している。この錯体に対して脱プロトン化に続くヨウ化メチルによるメチル化を行ったところ、環内部 β 位選択的にメチル化反応が進行することを見出した。またこの生成物は環状共役構造が完全につながっていない交差共役系であるにも関わらず、明確な芳香族性を有することを示した。</p> <p>続いて、ピロールユニット 10 個からなる大環状骨格を有する[44]デカフィリンに対して金属錯化を行った。まずパラジウム錯化によって芳香族性を示す[46]デカフィリンパラジウム単核錯体を得て、続いてこの錯体を酸化することにより、[44]デカフィリンパラジウム錯体を得た。この[44]デカフィリンパラジウム錯体は、反応直後は速度論的生成物であるヒュッケル反芳香族性を示す錯体を得られるが、溶液中で遅い平衡により熱力学的生成物であるメビウス芳香族性を示す錯体へと変化することを見出した。それぞれの選択的再結晶およびその構造解析により、これらの錯体がヒュッケル反芳香族性、およびメビウス芳香族性を示す中で最大の 44π 共役系を有していることを明らかにした。さらにデカフィリンの亜鉛-銅-亜鉛ヘテロ三核錯体の合成を行った。デカフィリンの亜鉛二核錯体を予め合成した上で、さらに銅イオンを作用させることで亜鉛-銅-亜鉛ヘテロ三核錯体を得た。その中央の銅イオンは直線 2 配位構造を有していることを X 戦結晶構造解析により明らかにし、直線 2 配位銅イオンとデカフィリンの共役系との間におけるスピン同士の相互作用について考察した。</p> <p>またピロールユニット 14 個からなる巨大環拡張ポルフィリンである[62]テトラデカフィリンおよびその亜鉛錯体の物性について検証を行った。この[62]テトラデカフィリンはフリーベース状態では非芳香族性であるが、これを脱プロトン化することによって明確な 62π 芳香族性の発現が示唆された。さらに、このテトラデカフィリンに対して亜鉛錯化を行うことで、テトラデカフィリン亜鉛単核錯体および二核錯体を得た。これらの錯体においてはそれぞれ興味深い物性が観測され、単核錯体においてはポルフィリノイドの亜鉛錯体としては初の NNNNN 三方両錐型 5 配位構造を有していること、二核錯体においては 62π 芳香族性を示すことを明らかとした。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

環拡張ポルフィリンおよびその金属錯体の化学は、これまでに様々な報告がなされており、メビウス芳香族性をはじめとする多様な物性を示すことが明らかにされつつある。しかしながら、その π 共役系と金属イオンとの相互作用に関してはいまだに未解明な点も多い。特に、金属イオンの価数の変化が π 共役系に及ぼす作用や新しい金属配位形式、また金属配位による環拡張ポルフィリン骨格の固定化に伴う芳香族性の発現に関しては、さらなる可能性が考えられる。

このような背景のもと、申請者は環拡張ポルフィリンの共役系と金属イオンとの関係性をさらに深く解明するため、その金属錯化を活用して以下の研究を行った。

まず申請者は、アミン型ピロールを2つ有する特殊な 26π 系を有する[26]ヘキサフィリンパラジウム二核錯体を合成した。平面型[26]ヘキサフィリンおよびその金属錯体には多くの研究例があるが、金属イオンの価数による π 系の制御を効果的に用いることで、その π 共役系の構造をこれまでに無い特殊なものへと変換することに成功している。さらにその物性および反応性の検証によってその電子状態の詳細を明らかとし、平面型ヘキサフィリン金属錯体の化学に新しい知見を与えた。

次に、申請者はデカフィリン金属錯体の合成を行った。[46]および[44]デカフィリンパラジウム錯体を合成し、その物性を明らかにすることに成功した。これまで知られている最大の π 共役系においての各種芳香族性の発現例は 46π ヒュッケル芳香族性、 40π ヒュッケル反芳香族性、および 36π メビウス芳香族性のものとなっていたが、申請者はこの研究過程において 44π ヒュッケル反芳香族性およびメビウス芳香族性の存在を明らかにし、ヒュッケル反芳香族性およびメビウス芳香族性の発現限界を拡張することに成功した。加えてデカフィリンの亜鉛-銅-亜鉛ヘテロ三核錯体を合成し、その銅イオンが直線2配位の配位構造を有していることを解明した。またこの直線2配位銅イオンとデカフィリンの共役系の間でのスピン同士の相互作用について詳細な追究を行い、その興味深い電子状態について新たな知見を与えた。

さらに、これまで未開拓であった[62]テトラデカフィリンの化学に関しても研究を深めた。申請者は[62]テトラデカフィリンを脱プロトン化することによって強い 62π 芳香族性が発現することを確認した。さらにテトラデカフィリンの亜鉛錯体の合成にも成功しており、テトラデカフィリンの亜鉛単核錯体においては、ポルフィリノイドの金属錯体として初のNNNNN三方両錐型5配位構造の発現に、また亜鉛二核錯体においては 62π 芳香族性の発現に成功しており、X線結晶構造解析などの各種測定を用いて明確にその物性を明らかにした。これによりヒュッケル芳香族性の発現限界に関しても、従来の 46π 系から 62π 系へと大幅な拡張に成功している。

以上のように、申請者は多様かつ新規性の高い環拡張ポルフィリン金属錯体を数多く合成し、それらの構造や物性を明らかにしてきた。その過程において、環拡張ポルフィリンの共役系と金属イオンとの相互作用について明らかとしたのみならず、芳香族性の発現限界の拡張や新しい配位形式の発見といった物理有機化学および錯体化学の側面から非常に興味深い知見を与え、その発展に貢献したといえる。

よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成27年1月13日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公表可能日： 年 月 日以降